

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-264975

(43)Date of publication of application : 28.09.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
C08F 2/44
C08F 2/48
C08F299/04
C08J 5/18
G03F 7/004
G03F 7/028
// C08L 55:00

(21)Application number : 2000-079946

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.2000

(72)Inventor : MATSUO YUICHIRO
MORI SATORU

(54) RESIN COMPOSITION, ITS FILM AND ITS CURD BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low dielectric constant resin composition excellent in pattern precision and adhesion to a substrate, developable with water or a dilute alkali solution and suitable for use in the formation of a soldering resist, an interlayer dielectric or the like for a printed wiring board and an IC package and to provide a sensitive film using the resin composition.

SOLUTION: The resin composition is a photosensitive resin composition containing an oligomer (A) obtained by reacting a polybasic acid anhydride (a) having at least two acid anhydride groups in one molecule with a diamine compound (b) and a polyol compound (c) and an ethylenically unsaturated group-containing polyhydroxy compound (d) as arbitrary components, a diluent (B), a photopolymerization initiator (C) and a powder (D) having a dielectric constant of ≤ 3.5 .

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Oligomer (A) and a diluent (B) which are produced by making a polyol compound (c) and an ethylenic unsaturated group containing hydroxy compound (d) react to a polybasic acid anhydride (a) and a diamine compound (b) which have at least two acid anhydride groups in one molecule as an optional component, A photosensitive resin composition, wherein a photopolymerization initiator (C) and a dielectric constant contain 3.5 or less powder (D).

[Claim 2]The photosensitive resin composition according to claim 1 containing a surface-active agent (E).

[Claim 3]A photosensitive resin composition given in claims 1 thru/or 2, wherein surface treatment of the powder (D) is carried out.

[Claim 4]A photosensitive resin composition given in claims 1 thru/or 3 whose particle diameter of 3.5 or less powder (D) a dielectric constant is 30 micrometers or less.

[Claim 5]A photosensitive resin composition given in claims 1 thru/or 4 to which a dielectric constant is characterized by the melting point of 3.5 or less powder (D) being not less than 100 **.

[Claim 6]A photosensitive resin composition given in claims 1 thru/or 5 whose powdered (D) dielectric constants are 3.0 or less.

[Claim 7]A film which consists of a photosensitive resin composition given in claims 1 thru/or 6.

[Claim 8]A photosensitive resin composition given in claims 1 thru/or 7, and a hardened material of a film.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lower dielectric constant photosensitive resin composition useful as a solder resist, a layer insulation layer, etc. used for a multilayer substrate, a build up board, an IC package, etc., its film, and a hardened material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the demand to the improvement in the speed of electronic parts, such as a printed-circuit board and an IC package, and high-frequency-izing which improvement in the speed and high-frequency-ization are desired strongly, and use electronic equipment, such as a computer and a cellular phone, for it is strong. In order to reply to this demand, lower-dielectric-constant-izing of electronic parts and low dielectric tangent-ization are needed, and various examination is made, but there is no resin composition with which it is satisfied of all of a lower dielectric constant, a low dielectric tangent, patterning accuracy, and heat resistance.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] An object of this invention is to provide the above-mentioned lower dielectric constant, a low dielectric tangent, patterning accuracy, and the resin composition that solves a heat-resistant technical problem.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention, (1) Oligomer (A) and a diluent (B) which are produced by making a polyol compound (c) and an ethylenic unsaturated group containing hydroxy compound (d) react to a polybasic acid anhydride (a) and a diamine compound (b) which have at least two acid anhydride groups in one molecule as an optional component, A photopolymerization initiator (C), a photosensitive resin composition, wherein a dielectric constant contains 3.5 or less powder (D), (2) A photosensitive resin composition of the above-mentioned (1) statement containing a surface-active agent (E), (3) A photosensitive resin composition the above (1), wherein surface treatment of the powder (D) is carried out thru/or given in (2), (4) A photosensitive resin composition the above (1) whose particle diameter of 3.5 or less powder (D) a dielectric constant is 30 micrometers or less thru/or given in (3), (5) A photosensitive resin composition the above (1) thru/or given in (4) in which a dielectric constant is characterized by the melting point of 3.5 or less powder (D) being not less than 100 **, (6) A powdered (D) dielectric constant is related, without a photosensitive resin composition a film which consists of a photosensitive resin composition a photosensitive resin composition the above (1) which is 3.0 or less thru/or given in (5), (7) above (1), or given in (6), (8) above (1), or given in (7), and a hardened material of a film.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The photosensitive resin composition of this invention is applied on a substrate, dries an organic solvent if needed, applies a negative mask, exposes ultraviolet rays, in dilute-alkali solution, is developed, ranks second, and it is used for it if needed, heat-hardening.

[0006] The oligomer (A) used by this invention can be obtained by the ability to make a polyol compound (c) and an ethylenic unsaturation group content polyhydroxy compound (d) able to react to the polybasic acid anhydride (a) and diamine compound (b) which have at least two acid anhydride groups in one molecule as an optional component.

[0007] As a polybasic acid anhydride (a) which has at least two acid anhydride groups in a molecule, Pyromellitic dianhydride, benzophenone tetracarboxylic dianhydride, biphenyl tetracarboxylic dianhydride, Biphenyl ether tetracarboxylic dianhydride, diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, butane tetracarboxylic dianhydride, ethyleneglycol bis (anhydrotrimellitate), etc. are mentioned, and two or more sorts can be used, being able to be independent or mixing.

[0008] As a diamine compound (b), although there is no restriction in particular, aromatic diamine, aliphatic diamine, etc. are mentioned, for example. As aromatic diamine, it is a 2,2-screw, for

example. [4-(4-aminophenoxy) phenyl] Propane, a screw [4-(4-aminophenoxy) phenyl] A sulfone, 2,2-bis- [4-(3-aminophenoxy) phenyl] Hexafluoropropane, a screw [4-(4-aminophenoxy) phenyl] Biphenyl, a screw [4-(4-aminophenoxy) phenyl] Methane, a screw [4-(3-aminophenoxy) phenyl] Methane, a screw [4-(4-aminophenoxy) phenyl] Ether, a screw [4-(3-aminophenoxy) phenyl] Ether, a screw [4-(3-aminophenoxy) phenyl] Benzophenone, a screw [4-(4-aminophenoxy) phenyl] A benzanilide, a screw [4-(3-aminophenoxy) phenyl] A benzanilide, a 9,9-screw [4-(3-aminophenoxy) phenyl] A fluorene, p-phenylene diamine, m-phenylenediamine, p-xylenediamine, m-xylenediamine, 1,5-diamine naphthalene, 4,4'-benzophenonediamine, etc. are mentioned.

[0009]As aliphatic diamine, for example Ethylenediamine, a tetramethylenediamine, Hexamethylenediamine, 1,2-diaminocyclohexane, a diaminopolysiloxane, 4,9-dioxa dodecane-1,12-diamine, ATBN1300x16 (made by Ube Industries, Ltd.), Jeffamine D-230 (made by the following and San Techno Chemical), D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-900, ED-2001, and EDR-148 grade are mentioned. ** et al. -- -- two or more sorts can be used, being able to be independent or mixing.

[0010]As that of a polyol compound (c), alkyl polyol, polyester polyol, polyether polyol, acrylic polyol, polybutadiene polyol, phenolic polyol, fire-resistant polyol, etc. are mentioned, for example.

[0011]As alkyl polyol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, neopentyl glycol, cyclohexane dimethanol, trimethylolpropane, pentaerythritol, etc. are mentioned.

[0012]As polyester polyol, condensed type polyester polyol, addition condensation type polyester polyol, polycarbonate polyol, etc. are mentioned. As condensed type polyester polyol, ethylene glycol, propylene glycol, A diethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, 1,9-nonenediol, neopentyl glycol, Diol compounds, such as 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,4-hexanedimethanol, dimer acid diol, and a polyethylene glycol, It is obtained by a condensation reaction with organic polybasic acid, such as adipic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, and sebacic acid, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred.

[0013]As addition condensation type polyester polyol, polycaprolactone is mentioned and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred. Polycarbonate polyol is compounded by the ester interchange method by the formation of direct phosgene of polyol, and diphenyl carbonate, etc., and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred.

[0014]As polyether polyol, a PEG system, a PPG system, PTG system polyol, etc. are mentioned. PEG system polyol made the reactional initiator the compound which has active hydrogen, addition condensation of the ethyleneoxide is carried out, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred. PPG system polyol made the reactional initiator the compound which has active hydrogen, addition condensation of the propylene oxide is carried out, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred. PTG system polyol is compounded by the cationic polymerization of a tetrahydrofuran, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred.

[0015]As polyether polyol other than the above-mentioned polyether polyol, an ethyleneoxide addition or a propylene oxide addition of bisphenol A, etc. is mentioned, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred.

[0016]The acrylic ester polyol which is copolymer of hydroxyl content (meta) acrylic ester and the other (meta) acrylic ester as other polyols (meta), The polybutadiene polyol which is the gay or copolymer which has hydroxyl at the end by the copolymer of butadiene, The fire-resistant polyol containing FENORIKKU polyol, epoxy polyol, a phosphorus atom, a halogen atom, etc. containing a phenol molecule, etc. are mentioned to intramolecular, and, as for a molecular weight, 100-100,000 are preferred. They can be used for them for two or more sorts, these polyol compounds being able to be independent or mixing.

[0017]As an ethylenic unsaturated group containing hydroxy compound (d), For example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, GURISHIDORUJI (meta) acrylate, caprolactone conversion 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Acrylate (meta) system polyhydroxy compounds, such as penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate and GURISERORUJI (meta) acrylate, The compound which has one or more hydroxy groups is mentioned into a molecule, and they can use two or more sorts, the poly unsaturation polyol etc. which are produced by monocarboxylic acid having unsaturated groups reacting to an epoxy resin being able to be

independent, or mixing them.

[0018]A poly unsaturation polyol compound is compoundable by the addition reaction of an epoxy resin and the thing carboxylic acid of monocarboxylic acid having unsaturated groups. As an epoxy resin, a glycidyl ether compound, a glycidyl ester compound, a glycidyl amine compound, etc. are mentioned.

[0019]A glycidyl ether compound is obtained by adding 1 Eq or more of latters, and making a polyol compound and epichlorohydrin react to 1 Eq of the former hydroxyl groups. As a polyol compound, bisphenol A, the bisphenol F, Bis(4-hydroxyphenyl)ketone, a bis(4-hydroxyphenyl) sulfone, Resorcinol, tetramethyl biphenol, tetra alkyl biphenol, Hydrogenation bisphenol A, the hydrogenation bisphenol F, tetrabromobisphenol A, Ethylene glycol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, Propylene glycol, a polypropylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,9-nanediol, 1,4-hexanedimethanol, dimer aciddiol, etc. are mentioned.

[0020]A glycidyl ester compound is obtained by making epichlorohydrin 1 Eq or more of latters react to a poly carboxyl compound in addition to 1 Eq of the former carboxyl groups. As a poly carboxyl compound, phthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid and methylene tetrahydrophthalic acid, methyl and methylene tetrahydrophthalic acid, succinic acid, maleic acid, etc. are mentioned, for example.

[0021]A glycidyl amine compound is obtained by making epichlorohydrin 1 Eq or more of latters react to a poly amino compound in addition to 1 Eq of former amino groups. As a poly amino compound, aniline, o-toluidine, etc. are mentioned, for example. Next, as monocarboxylic acid having unsaturated groups, the reactant of acrylic acid, crotonic acid, alpha-cyanocinnamic acid, cinnamic acid, saturation or unsaturated dibasic acid, and an unsaturation group content monoglycidyl compound is mentioned, for example. As acrylic acid, for example Acrylic acid, methacrylic acid, beta-styryl acrylic acid, The half ester which is an equimolar reactant of a beta-furfuryl acrylic acid, saturation, or unsaturation 2 base acid anhydride and the acrylate derivative which has one hydroxyl group in one molecule (meta). The half ester which are the equimolar reactants of saturation or unsaturated dibasic acid, and monoglycidyl (meta) acrylate derivatives is mentioned.

[0022]As the saturation used for half ester manufacture, or an unsaturation 2 base acid anhydride, For example, a succinic anhydride, a maleic anhydride, phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, methylhexahydrophthalic anhydride, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, itaconic acid anhydride, MECHIRUENDO methylene TETORAFUTARU acid, etc. are mentioned. As acrylate derivatives which have one hydroxyl group in one molecule (meta), For example, hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, Hydroxybutyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, GURISERINJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, dipentaerythritol penta (meta) acrylate, the acrylate (meta) of phenyl glycidyl ether, etc. are mentioned.

[0023]As the saturation used for another half ester manufacture, or unsaturated dibasic acid, For example, succinic acid, maleic acid, adipic acid, phthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, itaconic acid, fumaric acid, etc. are mentioned, and glycidyl (meta) acrylate etc. are mentioned as monoglycidyl (meta) acrylate derivatives, for example.

[0024]These monocarboxylic acid having unsaturated groups can be independent, or can mix two or more sorts, and can be used. Especially desirable monocarboxylic acid is acrylic acid (meta).

[0025]The oligomer (A) used by this invention is compoundable as follows, for example. First, the polybasic acid anhydride (a) and diamine compound (b) which have at least two acid anhydride groups in a molecule. Or a polyol compound (c) is made to react as the (a) ingredient, the (b) ingredient, and an optional component, an end acid anhydride group compound is compounded and, subsequently an ethylenic unsaturation group content polyhydroxy compound (d) is made to react.

[0026]As for an end acid anhydride group compound, it is preferred to make 1.01-2.0 Eq (considering it as the acid anhydride equivalent) of polybasic acid anhydrides (a) which have at least two acid anhydride groups in a molecule react to 1 Eq of amino groups of a diamine

compound (b). As for 0–80 ** and reaction time, 1 to 10 hours is [the reaction temperature of this amidation reaction] preferred. When a polyol compound (c) is added as an optional component and the sum total of the amino group of the (b) ingredient and the hydroxyl group of the (c) ingredient is 1 Eq, it is preferred to make 1.01–2.0 Eq (considering it as the acid anhydride equivalent) of (a) ingredients react. First, it is preferred to usually perform an amidation reaction at 0–60 ** for 1 to 10 hours, and to perform the amidation reaction of the diamine compound (b) which carried out temperature up to 60–150 **, made it react to it for 1 to 10 hours, and remains in it after that, and the esterification reaction of a polyol compound (c).

[0027] Subsequently, an ethylenic unsaturation group content polyhydroxy compound (d) is made to react to said end acid anhydride group compound, and oligomer (A) is obtained. It is preferred to make it 1.0–2.0 Eq of hydroxyl groups of an ethylenic unsaturation group content polyhydroxy compound (d) react to 1 Eq of acid anhydride groups of said end acid anhydride group compound. the reaction temperature of an oligomerization reaction — usually — ordinary temperature – 100 ** is 50–90 ** preferably. In order to prevent the gelling by a radical polymerization during this reaction, it is usually preferred to add polymerization inhibitor, such as 50–2000 ppm hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, p-methoxy phenol, and p-benzoquinone. The following reactive diluent (B-1) and the following organic solvent (B-2) may be added to this reaction time.

[0028] A diluent (B) is used in this invention. (B) as the example of an ingredient — for example, 2-hydroxyethyl (meta-) acrylate. 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 1,4-butanediol mono- (meta) acrylate, Carbitol (meta) acrylate, acryloyl morpholine, hydroxyl group content (meta) acrylate. for example, 2-hydroxyethyl (meta-) acrylate and 2-hydroxypropyl (meta-) acrylate. The acid anhydride of 1,4-butanediol mono- (meta) acrylate etc. and a polycarboxylic acid compound. for example, non-succinic acid, a maleic anhydride, phthalic anhydride, and tetrahydro phthalic anhydride. Half ester, poly ethylene glycol di(metha)acrylate which are reactants, such as hexahydro phthalic anhydride, Tori propyleneglycol di(meth) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Trimethylolpropane PORIETOKISHITORI (meta) acrylate, GURISEN polypropylene POKISHITORI (meta) acrylate, Di(meth)acrylate (for example, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make, KAYARAD HX-220, HX-620, etc.) of epsilon-caprolactone addition of hydronium KISHIBI valine acid neo pen glycol, Pentaerythritol tetra (meta) acrylate, the poly (meta) acrylate of the reactant of dipentaerythritol and epsilon-caprolactone, Dipentaerythritol poly (meta) acrylate and mono- ** A poly glycidyl compound. for example, butyl glycidyl ether and phenyl glycidyl ether. Polyethylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, diglycidyl hexahydrophthalate, Glycerin poly glycidyl ether, glycerin polyethoxy glycidyl ether, Trimethylolpropane polyglycidyl ether, trimethylolpropane PORIETOKISHI poly glycidyl ether, The epoxy (meta) acrylate which is a reactant of **) and acrylic acid (meta), The reactive diluent (B-1) of **, gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, Lactone, such as gamma-caprolactone, gamma-heptalactone, alpha-acetyl-gamma-butyrolactone, and epsilon-caprolactone; Dioxane, 1,2-dimethoxymethane, diethylene glycol dimethyl ether, diethylene-glycol diethylether, Diethylene-glycol dibutyl ether, propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monoethyl ether, triethylene glycol wood ether, Triethylene glycol diethylether, tetraethylene glycol wood ether, Ether, such as tetraethylene glycol diethylether; Ethylene carbonate, Carbonate, such as propylene carbonate; Methyl ethyl ketone, Ketone, such as methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, and an acetophenone; Phenol, Phenols, such as cresol and a xylenol; Ethyl acetate, butyl acetate, Ethylcellosolve acetate, butyl-cellosolve acetate, carbitol acetate, Ester species, such as butylcarbitol acetate and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate; Toluene, Hydrocarbon, such as xylene, diethylbenzene, and cyclohexane; organic solvents [, such as petroleum solvents, such as petroleum ether and petroleum naphtha,] (B-2), such as halogenated hydrocarbon, such as trichloroethane, tetrachloroethane, and monochlorobenzene, can be mentioned. A diluent may be used independently, may mix two or more kinds and may be used.

[0029] As an example of a photopolymerization initiator (C), they are 2,4-diethylthio xanthone, 2-chloro thioxanthone, an isopropyl thioxanthone, and the 2-methyl- 1, for example. – [4-(methylthio)

phenyl] -2-morpholino propane-1,2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-1-butanone, 4-benzoyl-4'-methyldi phenylsulfide, 2,4,6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, MIHIRAZU ketone, benzyl dimethyl ketal, 2-ethylanthraquinone, etc. can be mentioned. The photopolymerization accelerator (for example, amines, such as N,N-dimethylaminobenzoic acid ethyl ester and N,N-dimethylamino isoamyl benzoate ester) as an accelerator of these photopolymerization initiators (B) can also be used together.

[0030]A dielectric constant as an example of 3.5 or less powder (D), Low density polyethylene powder, high-density-polyethylene powder, ethylene / acrylic acid copolymer powder, Polyphenylene ether powder, polyether sulphone powder, polytetrafluoroethylene powder, silicone powder, polyimide powder, Teflon (registered trademark) powder, etc. are mentioned, and two or more sorts can also be mixed. As for the particle diameter of these powder, 30 micrometers or less are preferred. Since pattern accuracy worsens that it is not less than 30 micrometers, it is not desirable. Since the heat resistance of a hardened material worsens that it is 100 ** or less, not less than 100 ** of the melting point is preferred.

[0031]In this invention, in order to raise the dispersion stability in the inside of resin, powdered (D) surface treatment may be performed. Refining topochemical in refining by coating of rosin processing etc., low-temperature plasma treatment, etc. as a surface treatment method, Refining by precipitation reactions, such as refining by exploitation of high energy of refining by encapsulation of refining by a mechanochemical reaction, the in-situ method, a phase separation method, etc., radiation, etc. and a CVD method, etc. can be mentioned, and these can be combined, or conversion of the reforming layer can also be further carried out by a chemical reaction.

[0032]A surface-active agent (E) can be used in this invention. As an example of a surface-active agent (E), an anionic detergent, a nonionic surfactant, a cationic surfactant, etc. are mentioned. As an anionic detergent, fatty acid salt, alkyl-sulfuric-acid ester salt, Alkylbenzene sulfonate, alkynaphthalenesulfonate, Alkyl sulfosuccinate, alkyl diphenyl ether disulfon acid chloride, An alkyl-phosphoric-acid salt, polyoxyethylene alkyl or alkyl allyl sulfuric ester salt, naphthalene sulfonic acid formalin condensate, a special polycarboxylic acid type polymer surfactant, a perfluoro alkyl-sulfonic-acid salt, perfluoroalkyl carboxylate, etc. are mentioned. As a nonionic surfactant, polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene alkyl aryl ether, a polyoxyethylene derivative, A sorbitan fatty acid ester, a polyoxy sorbitan fatty acid ester, Polyoxy sorbitol fatty acid ester, a glycerine fatty acid ester, Polyoxyethylene fatty acid ester, polyoxyethylene alkylamine, Alkyl alkanol amide, perfluoroalkyl polyoxyethyleneethanol, perfluoroalkyl alkoxylate, fluorination alkyl ether, fluorination alkyl ester, etc. are mentioned. As a cationic surfactant and an ampholytic surface active agent, an alkylamine salt, quarternary ammonium salt, an alkyl betaine, amine oxide, the 4th ammonium salt of perfluoroalkyl, etc. are mentioned.

[0033]The photosensitive resin composition of this invention can be prepared by dissolving, mixing and kneading each ingredient of (A), (B), (C), and (D). The using rate of each ingredient can be performed as follows among the resin composition of this invention (% is weight %). (A) 10 to 90% is desirable especially preferred to a constituent, and the amount used which +(B-1)+(C) totaled is 30 to 80%. (D) Among a constituent, 10 to 90% is desirable especially preferred, and an ingredient is 20 to 70%. (A) As for the amount of the (A) ingredient used, the amount of 5 - the (C) ingredient used of the amount of the ingredient (B-1) used is [the amount used with each preferred ingredient occupied in the total quantity of +(B-1)+(C)] 5 to 30% 65% 30 to 90%. As for the (E) ingredient, it is preferred to use it 0.01 to 10% to a total of 100% of (A)+(B)+(C)+(D). The amount of the organic solvent (B-2) used can be used at a rate that it is arbitrary for the purposes, such as suitable viscosity control, in order to use the constituent of this invention.

[0034]A heat curing component (F) can be used in this invention. By using this, heat resistance etc. can be raised further. As a heat curing component (F), an epoxy resin, a melamine compound, an oxazoline compound, a phenolic compound, etc. can be mentioned, for example. As an epoxy resin, specifically A bisphenol A type epoxy resin, Bisphenol F type epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, Cresol novolak type epoxy resin, a trisphenol methane type epoxy resin, Glycidylethers;3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexane

carboxylate, such as brominated epoxy resin and a biphenol type epoxy resin, 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexane carboxylate, Cycloaliphatic epoxy resin, such as 1-epoxy ethyl-3,4-epoxy cyclohexane; Phthalic acid diglycidyl ester, Glycidyl amines, such as glycidyl ester species; tetraglycidyl ether diaminodiphenylmethanes, such as tetrahydrophthalic acid diglycidyl ester and dimer acid glycidyl ester; heterocyclic epoxy resins, such as triglycidyl isocyanurate, etc. are mentioned. Especially, the melting point can form a photopolymerization sex skin film without an after-desiccation tuck, and a not less than 50 ** epoxy resin has it.

[preferred]

[0035]As a melamine compound, melamine resin which is a polycondensation thing of melamine, melamine, and formalin is mentioned. As a urea compound, the urea resin etc. which are the polycondensation things of urea, urea, and formalin are mentioned.

[0036]As an oxazoline compound, 2-oxazoline, 2-methyl-2-oxazoline, 2-phenyl-2-oxazoline, 2,5-dimethyl- 2-oxazoline, 5-methyl-2-phenyl-2-oxazoline, 2,4-diphenyl oxazoline, etc. are mentioned.

[0037]as a phenolic compound --- phenol and cresol --- it goes berserk and Norian, catechol, resorcinol, hydroquinone, pyrogallol, resol, etc. are mentioned.

[0038]When using an epoxy resin as the above-mentioned heat curing component (F), Using a hardening accelerator as a desirable hardening accelerator of an epoxy resin specifically, 2-methylimidazole, 2-ethyl-3-methylimidazole, 2-undecylimidazole, 2-phenylimidazole, 1-cyanoethyl-2-ethylimidazole, Imidazole compounds, such as 1-cyanoethyl-2-undecylimidazole; Melamine, Guanamine, acetoguanamine, benzoguanamine, ethyldiaminotriazine, 2,4-diaminotriazine, 2,4-diamino-6-tolyl triazine, Triazine derivatives, such as 2,4-diamino-6-xylyltriazine; third class amines; polyphenol, such as trimethylamine, triethanolamine, N,N-dimethyl octylamine, pyridine, and m-aminophenol, is mentioned. They can be used, these hardening accelerators being able to be independent or using them together. It is desirable especially preferred to use it 5 to 100% to a total of 100% of (A)+(B)+(C)+(D), and these heat curing components (F) and a hardening accelerator are 10 to 60%.

[0039]In this invention, various kinds of additive agents can be added further if needed. As various kinds of additive agents, for example Talc, barium sulfate, calcium carbonate, Magnesium carbonate, barium titanate, aluminium hydroxide, an aluminum oxide, They are polymerization inhibitor coupling agents, such as thixotropy grant agents, such as bulking agents, such as silica and clay, and Aerosil, silicone, a leveling agent, a defoaming agent, a color, hydroquinone, P-methoxy phenol, and hydroquinone mono- chill ether, and waxes.

[0040]Can use the resin composition of this invention as mentioned above as the constituent for solder resists, a constituent for layer insulation layers, etc., and these, It is applied the whole surface on various bases (for example, glass, ceramics, metal, etc.) by methods, such as a spin coat, screen-stencil, a curtain flow coat, and a spray coat. After prebaking at about 50-150 ** by far-infrared rays or warm air after spreading if needed and removing an organic solvent, only a portion to pattern exposes ultraviolet rays using the negative mask through ultraviolet rays. As a light exposure of ultraviolet rays, 10 - 10000 mJ/cm² is preferred. Next, it develops negatives and ranks second by means, such as a spray, with the water of 10-60 ** of solution temperature, or dilute-alkali solution, for example, heat-hardens at 100-300 ** for 0.5 to 24 hours, and a pattern is formed.

[0041]When using it as a film, the resin composition of this invention. For example, it applies to a mold releasing film etc. using a wire bar method, a dipping method, a spin coat system, a photogravure method, a doctor blade method, etc., and dries at 50-150 ** by far-infrared rays or warm air if needed, and a mold releasing film etc. are stuck further if needed. A mold releasing film is stripped at the time of use, it transfers it to a substrate, and forms a pattern according to exposure, development, and heat curing like the above.

[0042]

[Example]Hereafter, Examples 1-14 and a comparative example explain this invention. The photosensitive resin composition was prepared according to the presentation shown in Table 1 - 3. The obtained resin composition is applied by 50 micrometers (dry membrane thickness) of thickness the whole surface on the glass epoxy copper-clad lamination version using screen-

stencil, After prebaking for 20 minutes at 80 **, contact a negative film (a line/space = 150 micrometers/150 micrometers), and the 500 mJ/cm² exposure of is done with an ultrahigh pressure mercury lamp, Subsequently, the unexposed part was developed for 2 minutes by spray pressure 2 kg/cm² using sodium carbonate solution (30 **) 1.0%. It heat-hardened at 150 ** after development and among the air for 1 hour, the resist pattern was formed, and development nature, the state of the pattern after development, adhesion with a substrate, solder heat resistance, the dielectric constant, and the dielectric dissipation factor were evaluated.

[0043]To a round bottom flask with a synthetic example 1 (synthetic example of reactant A) stirring device, and a condenser tube. Polytetramethylene glycol (hydroxyl value; 129 mgKOH/g) Molecular weight; 870 870g, kaya bond C-100 (made by Nippon Kayaku Co., Ltd.) 113.2g, 436.4 g of pyromellitic dianhydride (the Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make, acid value;1011 mgKOH/g), 5683.2 g gamma-butyrolactone was prepared, it reacted at 85 ** after that with the room temperature for 10 hours for 5 hours, and 20% of solid content and the end acid anhydride polyamide prepolymer of acid value 212 mgKOH/g were obtained. Subsequently, prepare 232.3 g of 2-hydroxyethyl acrylate, and the methoxy phenol 7.3g, and it was made to react at 85 ** for about 10 hours, and weight average molecular weight obtained 23% of solid content by about 4000 (based on the GPC method), and solid content acid value obtained oligomer (A-1) of 133.5 mgKOH/g.

[0044]To a round bottom flask with a synthetic example 2 (synthetic example of reactant A) stirring device, and a condenser tube. ATBN1300x16 (Ube Industries, Ltd. make and amine equivalent;888, molecular weight;1800) 1800g, 436.4 g of pyromellitic dianhydride (the Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make, acid value;1011 mgKOH/g) and 8945.6 g gamma-butyrolactone were prepared, it reacted at 60 ** with the room temperature for 10 hours for 5 hours, and the end acid anhydride group polyamide prepolymer compound of acid value 148 mgKOH/g was obtained. Subsequently, prepare 232.3 g of 2-hydroxyethyl acrylate, and the MECHIKISHI phenol 11.4g, and it is made to react at 85 ** for about 10 hours, The reaction was ended in the place where isocyanate group concentration became 0.3%, weight average molecular weight obtained 22% of solid content by about 3000 (based on the GPC method), and solid content acid value obtained oligomer (A-2) of 89.4 mgKOH/g.

[0045]

Table 1 Fruit ** Example 1 2 3 4 (A-1). 50 50 25 (A-2) 50 25. KAYARAD PEG400DA *1. 4 2 KAYARAD DPHA *2. 4 KAYARAD DPCA-60 *3. 2 4 KAYACURE DETX-S *4. 1 1 1 1 KAYACURE EPA. *5 1 1 1 1 EOCN-104S. *6 4 4 4 4 hexamethyolmelamine . 0.4 0.4 0.4 0.4 Flow bead LE-1080 *7 14 10 flow bead EA-209 *8 14 10 development nature (1% sodium carbonate solution) O O O O State O O O of the pattern after development. O Adhesion O O O O solder heat resistance O O O O dielectric constant 2.5 2.7 2.5 2.7 Dielectric dissipation factor 0.02 0.02 0.02 0.02[0046]

Table 2 Fruit ** Example 5 6 7 8 9 (A-1). 50 50 50 25 (A-2) 50. 25 KAYARAD PEG400DA. *1 4 2 KAYARAD DPHA. *2 4 4 KAYARAD DPCA-60. *3 2 4 KAYACURE DETX-S. *4 1 1 1 1 1 KAYACURE. EPA *5 1 1 1 1 1 EOCN-104S. *6 4 4 4 4 Four Hexamethyolmelamine . 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4. Granular material (D-1) *9 14 A granular material (D-2). *10 10 14 Granular material (D-3) *11. 14 Ten Development nature (1% sodium carbonate solution). O O O O O State O O O O O of the pattern after development Adhesion O O O O O solder heat resistance O O O O O dielectric constant 2.5 2.7 2.5 2.7 dielectric dissipation factor 0.02 0.02 0.02 0.02 0.02[0047]

Table 3 Fruit ** Example Comparative example 10 11 12. 13 14 (A-1) 50 50 50. 25 50 (A-2) 50 25 KAYARAD. PEG400DA *1 4 2 KAYARAD. DPHA *2 4 4 4 KAYARADDPCA-60. *3 2 4 KAYACURE DETX-S. *4 1 1 1 1 1 KAYACURE. EPA *5 1 1 1 1 1 EOCN-104S. *6 4 4 4 4 Four Hexamethyolmelamine . 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 Flow bead LE-1080 *7. 14 Flow bead EA-209 *8 10. 14 PTFE bead *12 14 10. Sodium lauryl sulfate 0.1 sorbitan-monolaurate . 0.1 0.1 Fluorination alkyl ester . 0.1 0.1 Development nature (1% sodium carbonate solution). O O O O O [2.7 2.5 2.5 2.7 3.9 Dielectric dissipation factor 0.02 0.02 0.] State O O O O O O of the pattern after development Adhesion O O O O O solder heat-resistant O O O OO O Dielectric constant 2.5 02 0.02 0.02 0.04[0048]Notes *1 KAYARAD PEG400DA: Polyethylene-glycol

diacrylate (made by Nippon Kayaku Co., Ltd.)

*2 KAYARAD DPHA : dipentaerythritol penta and hexa acrylate (made by Nippon Kayaku Co., Ltd.)

*3 KAYARAD DPCA-60 : caprolactone denaturation dipentaerythritol hexaacrylate (made by Nippon Kayaku Co., Ltd.)

*4 KAYACURE DETX-S:2, 4-diethylthio xanthone (made by Nippon Kayaku Co., Ltd.)

*5 KAYACURE EPA : the Nippon Kayaku Co., Ltd. make, p-dimethylaminobenzoic acid ethyl ester *6 cresol novolak type epoxy resin (made by Nippon Kayaku Co., Ltd.)

*7 Low density polyethylene powder (made by Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.)

*8 Ethylene acrylic acid copolymer powder (made by Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.)

*9 The polytetrafluoroethylene bead *12 polytetrafluoroethylene bead which carried out plasma treatment, which carried out low density polyethylene powder *10 plasma treatment and which carried out ethylene acrylic acid copolymer powder *11 plasma treatment [0049](Development nature) : As follows. Evaluated O thoroughly. ** currently developed slightly. x with residue there is a portion which is not developed. -.... :O in which some or all of the pattern has peeled (state of the pattern after development) ** by which the pattern is maintained correctly x to which the width of the pattern is thin a part of pattern part -- or, O which did :Scotch tape (registered trademark) friction test which has all separated (adhesion) ** which does not separate at all x which has peeling in part very much :rosin-system-flux MH-820V (the Tamura Kaken Corp. make, trade name) with many (solder heat resistance) separating portions is used, O which carried out soldering processing for 10 seconds at 260 **, and observed the existence of abnormalities, such as peeling and bulging It completely separates, ** without bulging It separates in part very much and bulging is *****x.... It separated and the dielectric dissipation factor was measured by :(dielectric dissipation factor) 1MHz which measured the dielectric constant by :1MHz with many (dielectric constant) portions of bulging. [0050]It applied to the mold releasing film so that the thickness after drying the resin composition of example 15 Example 2 might be set to 50 micrometers, and it dried at 80 ** for 20 minutes, and the film was obtained. This film was transferred for the glass epoxy copper-clad lamination version, the negative film was contacted, the 500 mJ/cm² exposure was carried out with the ultrahigh pressure mercury lamp, it ranked second and the unexposed part was developed for 2 minutes by spray pressure 2 kg/cm² in sodium carbonate solution (30 **) 1.0%. It calcinated at 150 ** after development and among the air for 1 hour, the resist pattern was formed, all of development nature, the state of the pattern after development, adhesion with a substrate, and solder heat resistance were O, the dielectric constant was 2.7 and the dielectric dissipation factor was 0.02.

[0051]The resin composition of this invention, a film, and its hardened material are excellent in development nature, and their pattern accuracy after development is good, and excellent in adhesion so that clearly from the result of Examples 1-14 and a comparative example.

They are a lower dielectric constant and a low dielectric tangent.

[0052]

[Effect of the Invention]By exposing the resin composition and film of this invention by ultraviolet rays selectively through the film in which the pattern was formed, and developing an unexposed portion, a resist pattern can be formed, the hardened material after heat curing is excellent in solder heat resistance, and a dielectric constant and its dielectric dissipation factor are low.

[Translation done.]

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-264975

(P2001-264975A)

(43)公開日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 F 7/027
C 0 8 F 2/44

2/48

識別記号
5 1 4
5 0 2

F I
G 0 3 F 7/027
C 0 8 F 2/44

2/48

テマコード(参考)
6 1 4 2 H 0 2 6
5 0 2 4 F 0 7 1
C 4 J 0 1 1
B 4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-79946(P2000-79946)

(22)出願日 平成12年3月22日 (2000.3.22)

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 松尾 雄一朗

埼玉県大宮市北袋町2-336

(72)発明者 森 哲

東京都北区志茂3-33-5 ブラザ赤羽203

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物、そのフィルム及びその硬化物

(57)【要約】

【課題】パターン精度、基板との密着性に優れ、水又は希アルカリ溶液で現像ができ、プリント配線基板やICパッケージ用のソルダーレジストや層間絶縁層等の形成に適する低誘電率樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムを提供する。

【解決手段】1分子中に少なくとも2つの酸無水物基を有する多塩基酸無水物(a)とジアミン化合物(b)と任意成分としてポリオール化合物(c)とエチレン性不飽和基含有ボリヒドロキシ化合物(d)とを反応させて得られるオリゴマー(A)と希釈剤(B)、光重合開始剤(C)、誘電率が3.5以下の粉末(D)を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1分子中に少なくとも2つの酸無水物基を有する多塩基酸無水物(a)とジアミン化合物(b)と任意成分としてポリオール化合物(c)とエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物(d)とを反応させて得られるオリゴマー(A)と希釈剤(B)、光重合開始剤(C)、誘電率が3.5以下の粉末(D)を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】界面活性剤(E)を含むことを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】粉末(D)が表面改質されていることを特徴とする請求項1ないし2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】誘電率が3.5以下の粉末(D)の粒径が30μm以下である請求項1ないし3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】誘電率が3.5以下の粉末(D)の融点が100°C以上であることを特徴とする請求項1ないし4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】粉末(D)の誘電率が3.0以下である請求項1ないし5記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】請求項1ないし6記載の感光性樹脂組成物からなるフィルム。

【請求項8】請求項1ないし7記載の感光性樹脂組成物及びフィルムの硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層基板、ビルトアップ基板及びICパッケージ等に用いられるソルダーレジストや層間絶縁層等として有用な低誘電率感光性樹脂組成物、そのフィルム及び硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピューター、携帯電話等の電子機器類は、高速化、高周波数化が強く望まれ、それに使用するプリント配線基板やICパッケージ等の電子部品の高速化、高周波数化に対する要求が強くなっている。この要求に答えるためには、電子部品の低誘電率化、低誘電正接化が必要となり、種々の検討がなされているが、低誘電率、低誘電正接、パターニング精度、耐熱性をすべて満足する樹脂組成物はない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記低誘電率、低誘電正接、パターニング精度、耐熱性の課題を解決する樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、(1)1分子中に少なくとも2つの酸無水物基を有する多塩基酸無水物(a)とジアミン化合物(b)と任意成分としてポリオール化合物(c)とエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物(d)とを反応させて得られるオ

リゴマー(A)と希釈剤(B)、光重合開始剤(C)、誘電率が3.5以下の粉末(D)を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物、(2)界面活性剤(E)を含むことを特徴とする上記(1)記載の感光性樹脂組成物、(3)粉末(D)が表面改質されていることを特徴とする上記(1)ないし(2)記載の感光性樹脂組成物、(4)誘電率が3.5以下の粉末(D)の粒径が30μm以下である上記(1)ないし(3)記載の感光性樹脂組成物、(5)誘電率が3.5以下の粉末(D)の融点が100°C以上であることを特徴とする上記(1)ないし(4)記載の感光性樹脂組成物、(6)粉末(D)の誘電率が3.0以下である上記(1)ないし(5)記載の感光性樹脂組成物、(7)上記(1)ないし(6)記載の感光性樹脂組成物からなるフィルム、(8)上記(1)ないし(7)記載の感光性樹脂組成物及びフィルムの硬化物、に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物は、基板上に塗布し、必要に応じて有機溶剤を乾燥し、ネガマスクを当て紫外線を露光し、希アルカリ水溶液で現像し、次いで、必要に応じて、熱硬化して使用する。

【0006】本発明で用いるオリゴマー(A)は、1分子中に少なくとも2つの酸無水物基を有する多塩基酸無水物(a)とジアミン化合物(b)と任意成分としてポリオール化合物(c)とエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物(d)を反応させて得ることができる。

【0007】分子中に少なくとも2つの酸無水物基を有する多塩基酸無水物(a)としては、無水ビロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルfonyテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリート)等が挙げられ、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0008】ジアミン化合物(b)としては、特に制限はないが、例えば芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン等が挙げられる。芳香族ジアミンとしては、例えば、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ベンゾフェノン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]

シ) フェニル]ベンズアニリド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ベンズアニリド、9, 9-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、1, 5-ジアミンナフタレン、4, 4'-ベンゾフエノンジアミン等が挙げられる。

【0009】脂肪族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、ジアミノポリシロキサン、4, 9-ジオキサドデカン-1, 12-ジアミン、ATBN 1300×16(宇部興産(株)製)、ジェファーミンD-230(以下、サンテクノケミカル(株)製)、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED-2001、EDR-148等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0010】ポリオール化合物(c)のとしては、例えば、アルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フェノリックポリオール及び/又は難燃ポリオール等が挙げられる。

【0011】アルキルポリオールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール等が挙げられる。

【0012】ポリエステルポリオールとしては、縮合型ポリエステルポリオール、付加重合型ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペントタンジオール、1, 4-ヘキサンジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレングリコール等のジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は100~100, 000が好ましい。

【0013】付加重合型ポリエステルポリオールとしては、ポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100~100, 000が好ましい。ポリカーボネートポリオールは、ポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法等によって合成され、分子量は100~100, 000が好ましい。

【0014】ポリエーテルポリオールとしては、PEG系、PPG系、PTG系ポリオール等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキサイドを付加重合させたもの

で、分子量は100~100, 000が好ましい。PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキサイドを付加重合させたもので、分子量は100~100, 000が好ましい。PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は100~100, 000が好ましい。

【0015】上記ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、分子量は100~100, 000が好ましい。

【0016】その他のポリオールとしては、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルとそれ以外の(メタ)アクリル酸エステルの共重合物である(メタ)アクリル酸エステルポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーであるポリブタジエンポリオール、分子内にフェノール分子を含有するフェノーリックポリオール、エポキシポリオール、リン原子、ハロゲン原子等を含有する難燃ポリオール等が挙げられ、分子量は100~100, 000が好ましい。これらポリオール化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0017】エチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物(d)としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシドールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変成2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート系ポリヒドロキシ化合物、エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカルボン酸が反応して得られるポリ不飽和ポリオール等、分子中に1個以上のヒドロキシ基を有する化合物が挙げられ、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0018】ポリ不飽和ポリオール化合物は、エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカルボン酸のカルボン酸との付加反応により合成できる。エポキシ樹脂としては、グリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、グリシジルアミン化合物等が挙げられる。

【0019】グリシジルエーテル化合物は、ポリオール化合物とエピクロロヒドリンを、前者の水酸基1当量に対し後者を1当量以上加え反応させることにより得られる。ポリオール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、レゾルシノール、テトラメチルビフェノール、テトラアルキルビフェノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、テトラブロモビスフェノールA、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコ

ル、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ヘキサンジメタノール、ダイマー酸ジオール等が挙げられる。

【0020】グリシジルエステル化合物は、ポリカルボキシル化合物とエピクロロヒドリンを、前者のカルボキシル基1当量に対して、後者1当量以上加え反応させることにより得られる。ポリカルボキシル化合物としては、例えばフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、コハク酸、マレイン酸等が挙げられる。

【0021】グリシジルアミン化合物は、ポリアミノ化合物とエピクロロヒドリンを、前者アミノ基1当量に対して、後者1当量以上加え反応させることにより得られる。ポリアミノ化合物としては、例えばアニリン、o-トルイジン等が挙げられる。次に、不飽和基含有モノカルボン酸としては、例えばアクリル酸類やクロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸、あるいは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物が挙げられる。アクリル酸類としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 β -ースチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体との等モル反応物である半エステル類、飽和又は不飽和二塩基酸とモノグリシジル(メタ)アクリレート誘導体類との等モル反応物である半エステル類等が挙げられる。

【0022】半エステル類製造に使用する飽和又は不飽和二塩基酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレンテトラフタル酸等が挙げられる。また、1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体類としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、フェニルグリシルエーテルの(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0023】また、別の半エステル類製造に使用する飽和又は不飽和二塩基酸としては、例えばコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられ、モノグリシジル(メタ)アクリレート誘導体

類としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0024】これらの不飽和基含有モノカルボン酸は、単独または2種以上を混合して用いることができる。特に好ましいモノカルボン酸は、(メタ)アクリル酸である。

【0025】本発明で用いられるオリゴマー(A)は、例えば以下のようにして合成することができる。まず、分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(a)とジアミン化合物(b)または、(a)成分と(b)成分と任意成分としてポリオール化合物(c)を反応させて末端酸無水物基化合物を合成し、次いでエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物(d)を反応させる。

【0026】末端酸無水物基化合物は、ジアミン化合物(b)のアミノ基1当量に対して、分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(a)を1.01~2.0当量(酸無水物当量として)反応させるのが好ましい。このアミド化反応の反応温度は0~80°C、反応時間は1~10時間が好ましい。また、任意成分としてポリオール化合物(c)を加える場合は、(b)成分のアミノ基と(c)成分の水酸基の合計を1当量とした時、(a)成分を1.01~2.0当量(酸無水物当量として)反応させるのが好ましい。まず、アミド化反応を通常0~60°Cで1~10時間行い、その後60~150°Cに昇温し1~10時間反応させ、残っているジアミン化合物(b)のアミド化反応と、ポリオール化合物(c)のエステル化反応を行うのが好ましい。

【0027】次いで、前記末端酸無水物基化合物にエチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物(d)を反応させてオリゴマー(A)を得る。前記末端酸無水物基化合物の酸無水物基1当量に対して、エチレン性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物(d)の水酸基1.0~2.0当量反応させるのが好ましい。オリゴマー化反応の反応温度は、通常、常温~100°C、好ましくは50~90°Cである。この反応中にラジカル重合によるゲル化を防止するため、通常、50~2000ppmのハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノン等の重合禁止剤を添加するのが好ましい。なお、この反応時に下記反応性希釈剤(B-1)や下記有機溶剤(B-2)を加えても良い。

【0028】本発明では希釈剤(B)を使用する。(B)成分の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレ-

ート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペングリコールのε-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD HX-220、HX-620、等)、ペントエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールとε-カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物(例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル、等)と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート、等の反応性希釈剤(B-1)、α-ブチロラクトン、α-バレオラクトン、ε-カプロラクトン、α-ヘプタラクトン、α-アセチル-α-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類；ジオキサン、1, 2-ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールエーテル等のエーテル類；エチレンカーボネット、プロピレンカーボネット等のカーボネット類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン等のケトン類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類；トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハログン化炭化水素類等、石油エーテ

ル、石油ナフサ等の石油系溶剤等の有機溶剤類(B-2)等を挙げることができる。希釈剤は、単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いても良い。

【0029】光重合開始剤(C)の具体例としては、例えば、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタール、2-エチルアンスラキノン等を挙げができる。又、これら光重合開始剤(B)の促進剤としての光重合促進剤(例えば、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等のアミン類)を併用することもできる。

【0030】誘電率が3.5以下の粉末(D)の具体例としては、低密度ポリエチレン粉末、高密度ポリエチレン粉末、エチレン/アクリル酸共重合体粉末、ポリフェニレンエーテル粉末、ポリエーテルスルфон粉末、ポリテトラフルオロエチレン粉末、シリコーン粉末、ポリイミド粉末、テフロン(登録商標)粉末等が挙げられ、2種以上を混合することもできる。これら粉末の粒径は30μm以下が好ましい。30μm以上であるとパターン精度が悪くなるので好ましくない。融点は、100℃以下であると硬化物の耐熱性が悪くなるので、100℃以上が好ましい。

【0031】本発明では、樹脂中での分散安定性向上させるために、粉末(D)の表面改質を行っても良い。表面改質法としては、ロジン処理等のコーティングによる改質、低温プラズマ処理等のトポケミカルな改質、メカノケミカル反応による改質、in-situ法、相分離法等のカプセル化による改質、放射線等の高エネルギー利用による改質、CVD法等の沈殿反応による改質等が挙げられ、これらを組み合わせるか、改質層をさらに化学反応によって変成することもできる。

【0032】本発明では、界面活性剤(E)を使用することができる。界面活性剤(E)の具体例としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び陽イオン性界面活性剤等が挙げられる。陰イオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルfonyl酸塩、アルキルナフタレンスルfonyl酸塩、アルキルスルホカク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルfonyl酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルまたはアルキルアリル硫酸エステル塩、ナフタレンスルfonyl酸ホルマリン縮合物、特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、パーカルオロアルキルスルfonyl酸塩、パーカルオロアルキルカルボン

酸塩等が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエーテル、フッ素化アルキルエステル等が挙げられる。陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミンオキサイド、パーフルオロアルキル第4アンモニウム塩等が挙げられる。

【0033】本発明の感光性樹脂組成物は、(A)、(B)、(C)及び(D)の各成分を溶解、混合、混練することにより調製することができる。本発明の樹脂組成物中、各成分の使用割合は以下のようにすることができる(%)は重量%)。(A)+(B-1)+(C)の合計した使用量は組成物に対して10~90%が好ましく、特に好ましくは30~80%である。(D)成分は、組成物中、10~90%が好ましく、特に好ましくは20~70%である。(A)+(B-1)+(C)の合計量の中に占める各成分の好ましい使用量は、(A)成分の使用量は、30~90%、(B-1)成分の使用量は、5~65%、(C)成分の使用量は、5~30%である。また、(E)成分は、(A)+(B)+(C)+(D)の合計100%に対して、0.01~10%使用するのが好ましい。有機溶剤(B-2)の使用量は、本発明の組成物を使用するために適当な粘度調整等の目的のために任意の割合で使用することができる。

【0034】本発明では、熱硬化成分(F)を使用することができる。これを用いることにより、耐熱性等を更に向上去させることができる。熱硬化成分(F)としては、例えばエポキシ樹脂、メラミン化合物、オキサゾリン化合物、フェノール化合物などを挙げる事ができる。エポキシ樹脂としては、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジル

エステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50°C以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合性皮膜を形成することができ好ましい。

【0035】メラミン化合物としては、メラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

【0036】オキサゾリン化合物としては、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2,5-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン、2,4-ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

【0037】フェノール化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キレノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、レゾールなどが挙げられる。

【0038】また、上記熱硬化成分(F)としてエポキシ樹脂を使用する場合は、硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤として、具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2,4-ジアミノトリアジン、2,4-ジアミノ-6-トリルトリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、ピリジン、m-アミノフェノール等の三級アミン類；ポリフェノール類などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。これら熱硬化成分(F)や硬化促進剤は、(A)+(B)+(C)+(D)の合計100%に対して、5~100%使用するのが好ましく、特に好ましくは10~60%である。

【0039】本発明では、更に必要に応じて各種の添加剤等を添加することができる。各種の添加剤としては、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、エアロジルなどのチキソトロピー付与剤、シリコーン、レベリング剤、消泡剤、染料、ハイドロキノン、P-メトキシフェノール、ハイドロキノンモノチルエーテル等の重合禁止剤カップリング剤、ワックス類等である。

【0040】本発明の樹脂組成物は、前述のようにソルダーレジスト用組成物及び層間絶縁層用組成物等として

用いることができ、これらは、スピンドルコート、スクリーン印刷、カーテンフローコート、スプレーコート等の方法により、各種基板（例えば、ガラス、セラミック及び金属等）上の全面に塗布される。塗布後、必要に応じて遠赤外線又は温風により50～150°C程度にプリベークし、有機溶剤を除去した後、パターニングしたい部分だけ紫外線を通すようにしたネガマスクを用いて紫外線を露光する。紫外線の露光量としては10～10000mJ/cm²が好ましい。次に液温10～60°Cの水又は希アルカリ水溶液でスプレーなどの手段で現像を行ない、次いで、例えば、100～300°Cで0.5～24時間、熱硬化しパターンを形成する。

【0041】又、フィルムとして使用するときは本発明の樹脂組成物を、例えば、ワイヤーバー方式、ディッピング方式、スピンドルコート方式、グラビア方式及びドクターブレード方式等を用いて離型フィルム等に塗布し、必要に応じて遠赤外線又は温風により50～150°Cで乾燥し、さらに、必要に応じて離型フィルム等を張り付ける。使用時は、離型フィルムをはがして基板に転写し、上記と同様に露光、現像、熱硬化によりパターンを形成する。

【0042】

【実施例】以下、実施例1～14及び比較例により本発明を説明する。表1～表3に示す組成にしたがって感光性樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物をスクリーン印刷を用いてガラス・エポキシ銅張積層版上の全面に膜厚50μm（乾燥膜厚）で塗布し、80°Cで20分間プリベークした後、ネガフィルム（ライン/スペース=150μm/150μm）を接触させ超高圧水銀灯により500mJ/cm²照射し、次いで未露光部を1.0%炭酸ナトリウム水溶液（30°C）を用いてスプレー圧2kg/cm²で2分間現像した。現像後、空気中、150°Cで1時間熱硬化し、レジストパターンを形成し、現像性、現像後のパターンの状態、基板との密着

性、はんだ耐熱性、誘電率、誘電正接を評価した。

【0043】合成例1

（反応物Aの合成例）かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ポリテトラメチレンゴリコール（水酸基価：129mg KOH/g、分子量：870）870g、カヤボンドC-100（日本化薬（株）製）113.2g、無水ピロメリット酸（三菱ガス化学（株）製、酸価：1011mg KOH/g）436.4g、γ-ブチロラクトン5683.2gを仕込み室温で5時間、その後85°Cで10時間反応し、固体分20%、酸価212mg KOH/gの末端酸無水物ポリアミドプレポリマーを得た。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート232.3g、メトキシフェノール7.3gを仕込み85°Cで約10時間反応させ、重量平均分子量が約4000（GPC法による）で、固体分23%、固体分酸価が133.5mg KOH/gのオリゴマー（A-1）を得た。

【0044】合成例2

（反応物Aの合成例）かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ATBN1300×16（宇部興産（株）製、アミン当量：888、分子量：1800）1800g、無水ピロメリット酸（三菱ガス化学（株）製、酸価：1011mg KOH/g）436.4g、γ-ブチロラクトン8945.6gを仕込み、室温で5時間、60°Cで10時間反応し、酸価148mg KOH/gの末端酸無水物基ポリアミドプレポリマー化合物を得た。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート232.3g、メトキシフェノール11.4gを仕込み85°Cで約10時間反応させ、イソシアネート基濃度が0.3%になったところで反応を終了し、重量平均分子量が約3000（GPC法による）で、固体分22%、固体分酸価が89.4mg KOH/gのオリゴマー（A-2）を得た。

【0045】

表1

	実施例			
	1	2	3	4
KAYARAD PEG400DA *1	4			2
KAYARAD DPHA *2		4		
KAYARAD DPCA-60 *3			2	4
KAYACURE DETX-S *4	1	1	1	1
KAYACURE EPA *5	1	1	1	1
EONC-104S *6	4	4	4	4

ヘキサメチロールメラミン		0.4	0.4	0.4	0.4
フロービーズLE-1080	*7	14	10		
フロービーズEA-209	*8			14	10
現像性(1%炭酸ナトリウム水溶液)		○	○	○	○
現像後のパターンの状態		○	○	○	○
密着性		○	○	○	○
はんだ耐熱性		○	○	○	○
誘電率		2.5	2.7	2.5	2.7
誘電正接		0.02	0.02	0.02	0.02

【0046】

表2

		実施例				
		5	6	7	8	9
(A-1)		50	50	50		25
(A-2)	KAYARAD PEG400DA	*1	4		50	25
					2	
KAYARAD DPHA	*2			4	4	
KAYARAD DPCA-60	*3				2	4
KAYACURE DETX-S	*4	1	1	1	1	1
KAYACURE EPA	*5	1	1	1	1	1
ECON-104S	*6	4	4	4	4	4
ヘキサメチロールメラミン		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
粉体(D-1)		*9	14			
粉体(D-2)		*10		10		14
粉体(D-3)		*11			14	10
現像性(1%炭酸ナトリウム水溶液)		○	○	○	○	○
現像後のパターンの状態		○	○	○	○	○
密着性		○	○	○	○	○
はんだ耐熱性		○	○	○	○	○

誘電率	2.5	2.7	2.5	2.5	2.7
誘電正接	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

【0047】

表3
実施例

比較例	10	11	12	13	14
(A-1) 50	50	50	50		25
(A-2)				50	25
KAYARAD PEG400DA *1 4				2	
KAYARAD DPHA *2 4		4	4		
KAYARAD DPCA-60 *3				2	4
KAYACURE DETX-S *4 1	1	1	1	1	1
KAYACURE EPA *5 1	1	1	1	1	1
EOCN-104S *6 4	4	4	4	4	4
ヘキサメチロールメラミン 0.4		0.4	0.4	0.4	0.4
フロービーズLE-1080 *7 14		14			
フロービーズEA-209 *8		10		14	
PTFEビーズ *12			14		10
ラウリル硫酸ナトリウム			0.1		
ソルビタンモノラウレート		0.1			0.1
フッ素化アルキルエステル			0.1	0.1	
現像性 (1%炭酸ナトリウム水溶液)	○	○	○	○	○
○					
現像後のパターンの状態	○	○	○	○	○
○					
密着性	○	○	○	○	○
○					
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○
○					
誘電率	2.5	2.7	2.5	2.5	2.7
3.9					
誘電正接	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
0.04					

【0048】注*1 KAYARAD PEG400D
 A: ポリエチレングリコールジアクリレート(日本化薬(株)製)
 *2 KAYARAD DPHA: ジペンタエリスリトルペンタ及びヘキサアクリレート(日本化薬(株)製)
 *3 KAYARAD DPCA-60: カプロラクトン変性ジペンタエリスリトルヘキサアクリレート(日本化薬(株)製)
 *4 KAYACURE DETX-S: 2,4-ジエチルチオキサントン(日本化薬(株)製)
 *5 KAYACURE EPA: 日本化薬(株)製、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル
 *6 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製)
 *7 低密度ポリエチレン粉末(住友精化(株)製)
 *8 エチレン・アクリル酸共重合体粉末(住友精化(株)製)
 *9 プラズマ処理した低密度ポリエチレン粉末
 *10 プラズマ処理したエチレン・アクリル酸共重合体粉末
 *11 プラズマ処理したポリテトラフルオロエチレンビーズ
 *12 ポリテトラフルオロエチレンビーズ

【0049】(現像性): 以下の様に評価した
 ○・・・完全に現像できた
 △・・・わずかに残渣がある
 ×・・・現像されない部分がある
 -・・・パターンの一部又は全部がはがれている
 (現像後のパターンの状態):
 ○・・・パターンは正確に維持されている
 △・・・パターンの幅が細くなっている
 ×・・・パターン部分の一部または、全部剥がれています
 (密着性): セロテープ(登録商標)剥離試験を行なった

○・・・全く剥がれない
 △・・・極一部剥がれがある
 ×・・・剥がれの部分が多い
 (はんだ耐熱性): ロジン系フラックスMH-820V(タムラ化研(株)製、商品名)を用いて、260°Cで10秒間はんだ付け処理し、剥がれ及び膨れ等の異常の有無を観察した

○・・・全く剥がれ、膨れがない
 △・・・極一部剥がれ、膨れがある
 ×・・・剥がれ、膨れの部分が多い
 (誘電率): 1MHzで誘電率を測定した
 (誘電正接): 1MHzで誘電正接を測定した

【0050】実施例15
 実施例2の樹脂組成物を乾燥後の膜厚が50μmになるように離型フィルムに塗布し、80°Cで20分乾燥しフィルムを得た。このフィルムをガラス・エポキシ銅張積層版に転写し、ネガフィルムを接触させ超高压水銀灯により500mJ/cm²照射し、次いで、未露光部を1.0%炭酸ナトリウム水溶液(30°C)でスプレー圧2kg/cm²で2分間現像した。現像後、空気中、150°Cで1時間焼成し、レジストパターンを形成し、現像性、現像後のパターンの状態、基板との密着性、はんだ耐熱性はすべて○であり、誘電率は2.7、誘電正接は0.02であった。

【0051】実施例1~14及び比較例の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物、フィルム及びその硬化物は、現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、密着性に優れており、低誘電率、低誘電正接である。

【0052】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物及びフィルムは、パターンを形成したフィルムを通して選択的に紫外線により露光し、未露光部分を現像することによって、レジストパターンを形成でき、熱硬化後の硬化物は、はんだ耐熱性に優れ、誘電率、誘電正接が低い。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号
C 08 F 299/04	
C 08 J 5/18	C E R
G 03 F 7/004	5 0 1
	5 0 4
	5 1 2

7/028
 // C 08 L 55:00

F I	(参考)
C 08 F 299/04	
C 08 J 5/18	C E R
G 03 F 7/004	5 0 1
	5 0 4
	5 1 2
7/028	
C 08 L 55:00	

(1) 01-264975 (P2001-264975A)

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA14 AB11 AB15 AB16
AB17 AC01 AD01 BC14 BC31
BC43 BC68 BC69 CA01 CA20
CA27 CA28 CC03 CC08 FA03
FA17 FA29
4F071 AA15 AA27 AA31 AA43 AA51
AA54 AA60 AA64 AA67 AC06
AC07 AC09 AC10 AC12 AC13
AC15 AC19 AE10 AH12 AH13
AH19 BB02 BC01
4J011 AA05 PA26 PA30 PA36 PA37
PA45 PA46 PA64 PA66 PA69
PA88 PA90 PA96 PA97 PA98
PA99 PB06 PB08 PB22 PB40
QA03 QA12 QA13 QA22 QA24
QA34 QA37 QA39 QB16 QB19
SA51 SA61 SA64 SA83 SA84
UA01 WA01 WA02
4J027 AB09 AB10 AB18 AB19 AB23
AB26 AC03 AC06 AD02 AE01
AJ08 AJ09 BA07 BA08 BA19
BA23 BA24 BA26 BA27 CA03
CA04 CA10 CA22 CA23 CA24
CA25 CA26 CA27 CA29 CA36
CA37 CB10 CC05 CD08 CD10